

Meth d and mat rials f r thermostabl and lightfast dichroic light polariz rs

Patent Number: US5739296

Publication date: 1998-04-14

Inventor(s): IVANOVA TATIANA D (RU); SHISHKINA ELENA Y (RU); BOBROV YURI A (RU); BYKOV VICTOR A (RU); GVON KHAN IR (RU); POPOV SERGEI I (RU); IGNATOV LEONID Y (RU); VOROZHTSOV GEORGIY N (RU)

Applicant(s): RUSSIAN TECHNOLOGY GROUP (US)

Requested Patent: WO9428073

Application Number: US19950556917 19951120

Priority Number (s): RU19930027586 19930521; WO1994US05493 19940520

IPC Classification: C09B31/147; C09B31/30; C09B35/50; C09K19/56; C09K19/30; C09K19/34

EC Classification: C09B5/56, C09B5/62, C09B7/10, C09B35/039, C09K19/60, G02B5/30L

Equivalents: DE69428697D, EP0700420, B1, JP8511109T, RU2047643

Abstract

PCT No. PCT/US94/05493 Sec. 371 Date Nov. 20, 1995 Sec. 102(e) Date Nov. 20, 1995 PCT Filed May 20, 1994 PCT Pub. No. WO94/28073 PCT Pub. Date Dec. 8, 1994 Polarizing coatings are formed from dyestuffs which provide a stable liquid crystalline phase in a wide range of concentrations, temperatures and pH-values. Particles formed by aggregates of the liquid crystal molecules are oriented in a predetermined direction to polarize light. The stability of the liquid crystalline state allows orienting the particles by mechanical forces such as a shearing force applied when the liquid crystal (10) is spread on a support surface (20) by a knife-like doctor (90) or a tension deformation force acting on the meniscus of the liquid crystal deposited between two surfaces (20, 30) as the surfaces are peeled off one another. As a result, the polarizing coatings are formed in some embodiments by simple methods. In some embodiments, the polarizing coatings have a high lightfastness, a high thermal stability, and a high dichroic ratio.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-511109

(43)公表日 平成8年(1996)11月19日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I
G 02 B 5/30		9514-2H	G 02 B 5/30
C 09 K 19/34		9279-4H	C 09 K 19/34
19/40		9279-4H	19/40
G 02 B 1/08		9219-2H	G 02 B 1/08

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁)

(21)出願番号	特願平7-500751	(71)出願人	ロシアン テクノロジー グループ アメリカ合衆国, カリフォルニア 94402, サンマテオ, スウィート 214, サウス アンフェレット ブルバード 1670
(86) (22)出願日	平成6年(1994)5月20日	(72)発明者	ゴボン, クハン イル ロシア連邦, 141700, ドルゴブルトニイ シティ, モスコー レジオン, プロスペクト バトサエバ, 14, クバルチーラ 26
(85)翻訳文提出日	平成7年(1995)11月21日	(72)発明者	ボプロフ, ユリ アー ロシア連邦, 103575, モスコー, ゼレノグラド, コルブス 906, クバルチーラ 128
(86)国際出願番号	PCT/US94/05493	(74)代理人	弁理士 石田 敏 (外3名)
(87)国際公開番号	WO94/28073		
(87)国際公開日	平成6年(1994)12月8日		
(31)優先権主張番号	93027586		
(32)優先日	1993年5月21日		
(33)優先権主張国	ロシア (RU)		
(81)指定国	E P (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, US		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱安定で且つ耐光堅牢な二色偏光子

(57)【要約】

広い濃度、温度およびpH値で安定な液晶相を提供する
色素から偏光膜が形成される。液晶分子の凝聚体から形
成された粒子は光を偏光するために予め決められた方向
に配向される。液晶状態が安定であると、液晶(10)
がナイフ状ドクター(90)により支持体表面(20)
に広げられるときの剪断力、または、2枚の表面が互い
に剥離されるときの前記2枚の表面(20, 30)の間
に堆積された液晶のメニスカス上に作用する歪み張力の
ような機械的な力により配向されうる。結果的に、特定
の態様において偏光膜は単純な方法により形成される。
特定の態様において、偏光膜は高い耐光堅牢度、高い熱
安定性および高い二色比を有する。

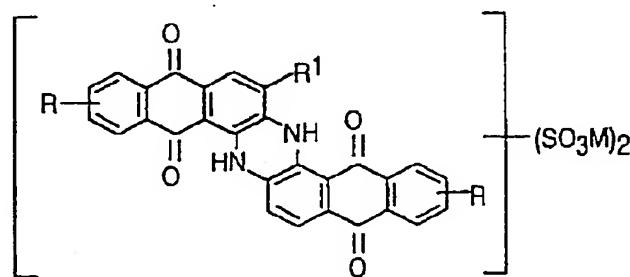
【特許請求の範囲】

1. 式：

(クロモゲン) $(SO_3M)_n$

(式中、クロモゲンは色素が安定な液晶相で存在することができるものであり、Mはカチオンである。) の水溶性有機色素を含む二色偏光子であって、前記色素は、光が色素を通過すると光を色素が偏光できるように所定の方向に配向された粒子に凝集されている分子を含む、二色偏光子。

2. 前記色素が式



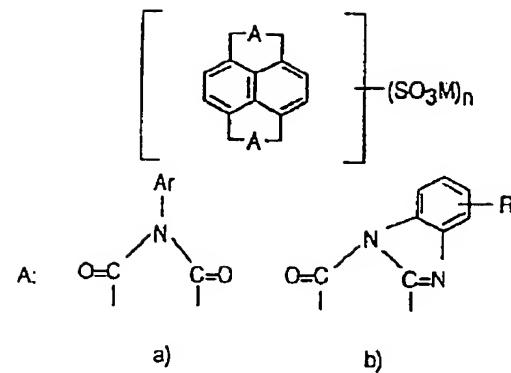
5. A r が置換または無置換フェニル基である請求の範囲 2、3 または 4 記載の二色偏光子。

6. A r が C_6H_5 、 $4-C_1C_6H_4$ のいずれかである請求の範囲 5 記載の二色偏光子。

7. 色素が式

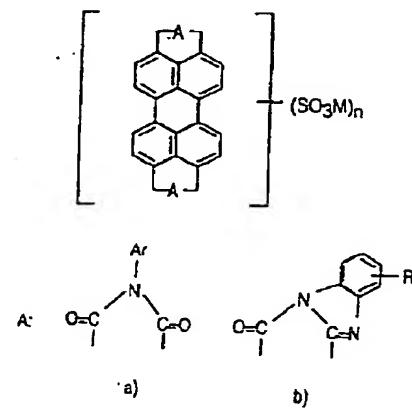
(3)

特表平8-511109



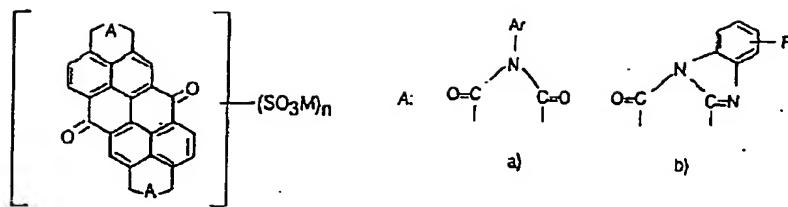
(式中、RはH、アルキル基、ハロゲンまたはアルコキシ基であり；Arは置換または無置換アリール基であり；そしてn=2または3である。)を有する請求の範囲1記載の二色偏光子。

8. 色素が式



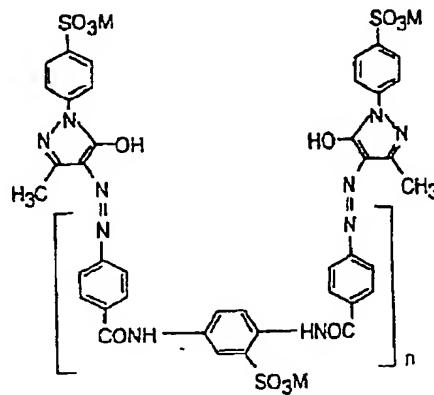
(式中、RはH、アルキル基、ハロゲンまたはアルコキシ基であり：
 Arは置換または無置換アリール基であり；そして
 nは2または3である。) を有する請求の範囲1記載の二色偏光子。

9. 色素が式



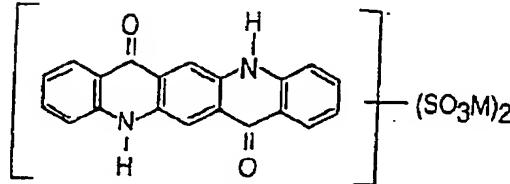
(式中、RはH、アルキル基、ハロゲンまたはアルコキシ基であり；Arは置換または無置換アリール基であり；そしてnは2または3である。)を有する請求の範囲1記載の二色偏光子。

10. 色素が式



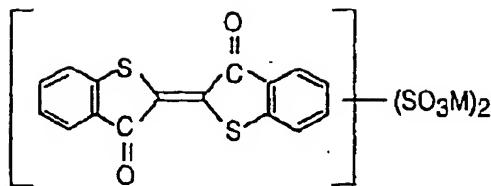
(式中、nは3、4または5である。)を有する請求の範囲1記載の二色偏光子。

11. 色素が式



を有する請求の範囲1記載の二色偏光子。

12. 色素が式



を有する請求の範囲1記載の二色偏光子。

13. RがHであるかまたは1~4個の炭素原子を有するアルキ

ル基であるか；または1~2個の炭素原子を有するアルコキシ基であるか；Brであるか、またはClである請求の範囲7、8または9のいずれか1項記載の二色偏光子。

14. RがCH₃またはC₂H₅である請求の範囲13記載の二色偏光子。

15. R=C₂H₅Oである請求の範囲13記載の二色偏光子。

16. Arが置換または無置換フェニル基である請求の範囲7~9または13~15のいずれか1項記載の二色偏光子。

17. RがC₆H₅、4-CH₃OCH₂H₄、4-C₂H₅OCH₂H₄、4-C₁C₆H₄、4-C₄H₉C₆H₄、または3-CH₃C₆H₄である請求の範囲16記載の二色偏光子。

18. MがH⁺、第一族金属またはNH₄⁺である請求の範囲1~17記載の二色偏光子。

19. MがH⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺またはNH₄⁺である請求の範囲18記載の二色偏光子。

20. 光偏光素子を製造する方法であって、前記方法は、支持体表面上に色素溶液を形成すること、ここで、前記色素は液晶状態である；

通過する光を偏光できるように所定の方向に前記色素の分子または超分子複合体を配向力により配向させること、

前記配向力を除去すること、ここで、前記分子または超分子複合体が配向したままであり、且つ、色素が液晶状態のままである、および

前記色素分子または超分子複合体が配向したままでありながら前記溶液から溶剤を蒸発させること、

の工程を含む方法。

21. 前記配向力が剪断力である請求の範囲20記載の方法。

22. 前記剪断力が支持体表面に対して移動しているドクターにより適用され
、前記ドクターが溶液と接触している請求の範囲21記載の方法。

23. 前記配向工程が、色素溶液と接触している支持体表面の別の表面からの
V字型分離の間の色素溶液のメニスカスにおける張力歪み工程を含む請求の範囲
20記載の方法。

24. 前記支持体が柔軟フィルムであり、もう一方の表面が別の柔軟フィルム
であり、そして前記メニスカスにおける前記張力歪みが2枚の柔軟フィルムが互
いに分離されるときに作られる請求の範囲23記載の方法。

25. 前記支持体表面が剛性の表面を有し、そしてもう一方の表面が柔軟フィ
ルム表面である請求の範囲23記載の方法。

26. 前記もう一方の表面が前記支持体表面に対して回転しているシリンダー
の表面である請求の範囲23記載の方法。

【発明の詳細な説明】

熱安定で且つ耐光堅牢な二色偏光子

発明の背景

本発明はスルホン基を含む水溶性有機色素を基礎とする、有色の熱安定で且つ耐光堅牢な二色偏光子およびその調製方法に関する。

基材表面上に二色性材料の真溶液を適用し、前記表面から溶剤を蒸発させると同時に前記材料をネマティック相とし、前記材料の分子を配向させ、そして配向状態で固化するよう緩やかに固化させることにより製造された二色偏光子が存在する。米国特許第2,400,877号および第2,544,659号を参照されたい。二色ネマティック材料は水溶性またはアルコールに可溶性の有機色素であり、それは基材表面上で素早くネマティック状態になる。

上記の材料から生じた二色偏光子は支持基材上に適用された分子配向した色素の薄い膜からなる。このような色素の膜は「偏光膜」と考えられる。この用語を以下で用いる。偏光膜の使用時の特性は、有機色素で内部染色された延伸ポリマー・フィルムとは対照的に、主として染料の特性に依存する。米国特許第5,007,942号および第5,059,356号を参照されたい。この偏光子の特性は、また、ポリマー基剤の特性に依存する。

上記の米国特許第2,400,877号および第2,544,659号によると、色素溶液は、異方性が機械摩擦により予備的に付与された表面上に適用される。色素分子の配向は表面の異方性の影響下で起こり、この時、溶液はネマティック液晶の状態で輸送される。この輸送は溶剤蒸発下で支持表面上に直接的に行われる。色素分子の劣化を抑制するために特定の条件が満足されなければならない。

偏光膜を基礎とする既知の二色偏光子は次の欠点を有する。

1) これらの二色偏光子は低い偏光特性を有する。というのは、こ

れらの偏光子は限定された時間しかネマティック液晶相で存在しない色素を基礎とするからである。このことは、このような相の高い粘度と相まって、色素分子を有効に配向させない。

2) これらの二色偏光子は低い耐光堅牢度および耐熱性を有する。

3) その製造方法は、配向および色素の表面への適用を同時にを行うように1つの工程に組み合わせられない。

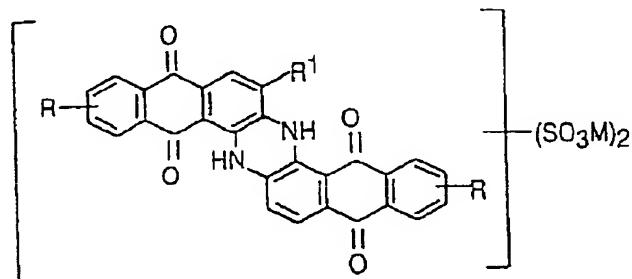
4) これらの二色偏光子は、例えば、摩擦または電場若しくは磁場による外部配向影響なしに調製されえない。

発明の要旨

本発明は、特定の態様において、偏光膜を基礎とし、且つ、高い偏光特性を有する熱安定で且つ耐光堅牢な二色偏光子を提供する。

これらの膜は、特定の態様において、式 (クロモゲン) $(SO_3M)_n$ の水溶性有機色素およびその混合物を基礎とする二色偏光子を用いることにより達成することができ、ここで、クロモゲンは液晶状態で存在することができる色素を提供し、そしてMは適切なカチオンである。特定の態様において、式I~VIIにより示される、アゾ若しくは多環式化合物のスルホン酸またはその塩のような水溶性有機色素およびその混合物は偏光膜のための材料において被膜形成性成分として用いられ、ここで、式I~VIIは次の通りである。

式I:



式中、R¹はHまたはClであり；

R²はH、Alk、ArNHまたはArCONHであり；

Alkはアルキル基であり；

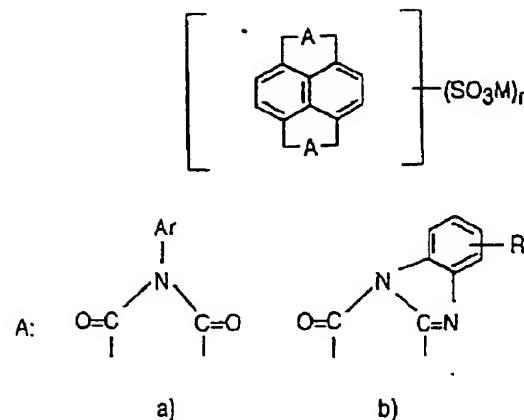
Arは置換されたまたは置換されてないアリール基であり；

MはH⁺、第一族の金属またはNH₄⁺である。

式II:

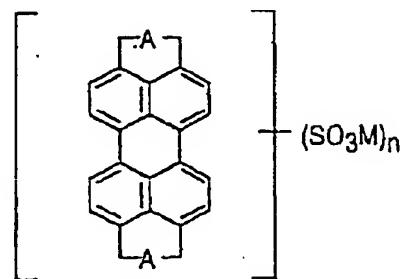
(9)

特表平8-511109



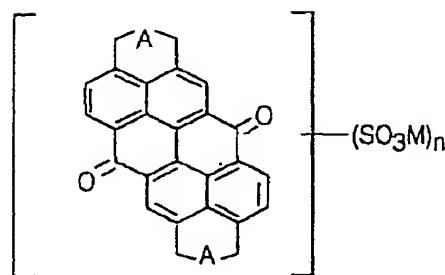
式中、R₁はH、アルキル基、ハロゲンまたはアルコキシ基であり、Arは置換または無置換アリール基であり、ηは2～3であり、Mは上記の式Iに記載の通りである。

式III：



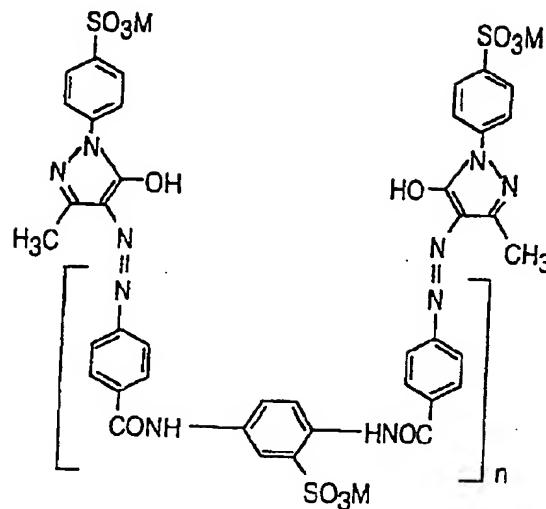
式中、A、M、nは上記の式IIに記載の通りである。

式IV：



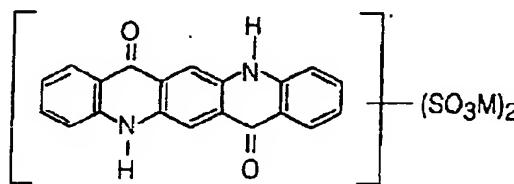
式中、A、M、nは上記の式IIに記載の通りである。

式V：



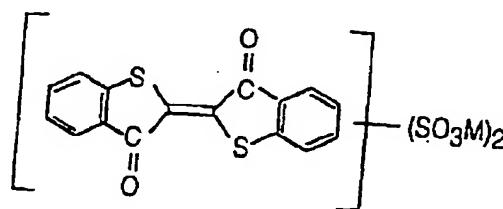
式中、Mは上記の式Iに記載の通りであり、nは3～5である。

式VI：



式中、Mは上記の式Iに記載の通りである。

式VII：



式中、Mは上記の式Iに記載の通りである。

タイプIの化合物の特定の態様において、(1)～(3)の1つ以上の関係が当

てはまり、ここで、

(1) Alk は1～4個の炭素原子のアルキル基であり、好ましくは1～2個の炭素原子のアルキル基 (CH_3 、 C_2H_5) である。

(2) Ar は置換または無置換フェニル基であり、フェニル基の適切な置換基はClである。

(3) $M=H^+$ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ または NH_4^+ である。

式II～VIIの化合物の特定の態様において、(3)、(4)および(5)の1つ以上の関係が当てはまり、ここで、

(4) R はH；または、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、好

ましくは1～2個のアルキル基 (CH_3 、 C_2H_5) ；または1～2個の炭素原子のアルコキシ基 (好ましくはメトキシ (CH_3O)) ；またはBr；またはClである。

(5) Ar は置換または無置換フェニル基である。この為、特定の態様においては、 Ar は C_6H_5 、 $4-CH_3OC_6H_4$ (CH_3O は置換基)、 $4-C_2H_5OC_6H_4$ 、 $4-ClC_6H_4$ 、 $4-C_6H_5C_6H$ 、または $3-CH_3C_6H_4$ である。。

本発明はLCを配向させる方法をも提供する。特定の態様において、この方法は液晶 (LC) の適用前に支持体表面に異方性を持たせる必要なく液晶 (LC) 配向および表面上への適用を組み合わせることが可能である。特定の態様において、LCは2つの表面の間に適用される。その後、2つの表面は分離される。分離の際に、表面の間を分割させる力は分離領域においてLCメニスカスの張力歪みを起こす。薄いLC層の張力はLC分子を均一に配向させる。特定の態様において、分子の配向のために、剪断力が用いられる。

特定の態様において、ジアゾおよび多環のクラスの他のクロモゲンは式I～VII以外に用いられる。これらのクロモゲンは、水中で色素が安定な液晶を形成することができるようなものである。

本発明の他の特徴および態様を下記に記載する。本発明は添付の請求の範囲により規定される。

図面の簡単な説明

図1aは剛性の平坦な支持体表面に適用され、そして柔軟なフィルムにより覆わ

れている液晶の断面図であり、柔軟なフィルムは剛性の表面から剥離されるときに液晶が配向する。

図1bは2枚の柔軟なフィルム間の液晶の断面図であり、フィルムは互いに分離されて、各フィルムで液晶膜が配向する。

図2はロール・トゥー・ロール型方法によるポリマーフィルム上への液晶の適用を例示する図である。

図3a~3dは図2の方法の特定の態様における適用ユニットを例示する図である。

図4および5は2枚のガラスプレート間に偏光膜を含む積層プレートの模式図である。

図6は積層円状偏光プレートを例示する図である。

好みしい態様の説明

本発明は式 (クロモゲン) $(SO_3M)_n$ の水溶性有機色素およびその混合物を用いる。クロモゲンは色素が液晶相中に存在することができるようなものである。Mは H^+ 、 NH_4^+ または第1族の金属である。特定の態様において、Mは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ のうちの1つの1価カチオンである。特定の態様において、タイプI~VIIの水溶性有機色素またはその塩および混合物は用いられ、それは幅広い範囲の濃度、温度およびpH値で安定なりオトロピック液晶相（ネマティックおよび六方晶相並びにその混合物）を形成することができる。特定の態様において、色素が水中で安定な液晶を形成することができる他のジアゾおよび多環のクラスのクロモゲンは用いられる。特定の態様において、リオトロピックLCは、色素に依存して約5~約25重量%の濃度範囲で存在することができる。式I、III、IVおよびVの色素の特定の態様において、リオトロピックLCは約8重量%~約12重量%の濃度範囲で存在し、そしてタイプII、VIおよびVIIの色素では約16重量%~約20重量%の濃度範囲で存在することができる。リオトロピックLCが存在することができる適切な温度範囲は、特定の態様において、約5℃~約40℃であり、ある態様においては約20℃~約30℃である。リオトロピックLCのpH値は特定の態様において1~9であり、ある態様においては4~6である。

タイプI~VIIのうちの幾つかの化合物は非分極状態で用いられ

た。他の化合物は新規化合物である。既知の化合物は：式Iの化合物： $R=R'=H$ （獨国特許第21689号（1908）、Frdl.9, p.782参照、引用により取り入れる）、式III： $A=a$ （式中aは上記の式IIに記載の通り）、 $Ar=3-HSO_3C_6H_4-$ （獨国特許第3703513.4号、その開示をここで引用により取り入れる）、式V（「有機合成染料」、Catalog, Cherkassy, 1984の直接黄色耐光堅牢な“0”、引用により取り入れる）、式VI（米国特許第3,388,843号、引用により取り入れる）を含む。式I~IV、VIおよびVIIの水溶性有機色素は、式I~III、VIおよびVIIの場合には、多環式水不溶性化合物の直接スルホン化により得られ、または、式IVの場合にはスルホン化および同時環化により得られる。

広い濃度、温度およびpH値の範囲でのLC安定性はリオトロピックLCの配向と革新的に異なる方法により実現されうる。この方法は結晶配向の機械的な力の使用に基づくものであり、例えば、剪断力またはLC層が広がっている2枚の表面のV字型分離の領域に形成されるメニスカスの張力歪みにより生じる力に基づくものである。特定の態様において、これらの方法は単純であり、良好な配向性を提供し、そして支持体表面の異方性を必要としない。

二色偏光子の調製方法は、液晶相中への水溶性有機色素の輸送、このように得られた液晶の基材表面への適用、および液晶分子の同時機械配向、並びに、その後、溶剤蒸発による色素膜の固化を含む。

液晶（LC）が剪断力を受けると配向することはよく知られている。H.G. de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon Press, Oxford, 1974, Part 5.2.1を参照されたい。これを引用により本明細書中に取り入れる。サーモトロピック液晶では、剪断力を止めたときにこのような配向は消失する。リオトロピック液晶の場合、配向状態の固定は、支持体表面に適用された色素溶液膜からの溶剤

の蒸発、および、続く前記膜の固化により可能である。上記の米国特許第2,400,877号および第2,544,659号によると、ネマティックリオトロピックLCは安定でな

く、そしてそれが支持体表面上に堆積させた溶液からの溶剤蒸発の際に形成される。支持体表面からの等方性色素溶液の乾燥速度は重要なファクターである。乾燥が速すぎると溶液の沸騰を起こし、そして乾燥が遅すぎるとLC相が形成しないか、または短時間しか形成しないような結晶化起こす。この為、LC相が導入されても、それは非常に短時間しか存在しない。それ故、剪断力を受けることによる色素LCの配向はこの場合には起こらない。

タイプI~VIIの色素が安定なリオトロピックLCを形成するという事実により、これらの色素は機械的移動、即ち、剪断力により支持体表面上で配向されうる。移動は支持体表面上への色素LCの適用と同時に行われることができる。

剪断力が除去されると分子配向が失われるサーモトロピックLCとは対照的に、リオトロピックLCにおける配向はこのようなLCの高い粘度のために長時間非常に良好に保存されることができる。結果的に、溶剤が蒸発し、そしてLCが固化すると、高い光学異方性が達成される。

水混和性の低分子量有機化合物（例えば、アセトン、アルコール、ジオキサン等）、酸化防止剤および／または禁止剤および／または界面活性剤および／または被膜形成剤は当業界で知られている方法により偏光子で用いられてよい。例えば、米国特許第2,400,877号を参照されたい。それを引用により本明細書中に取り入れる。

組成物の粘度を低下させるための添加剤としての低分子量の有機化合物（アセトン、アルコール、ジオキサン等）は偏光膜の適用の均質性を提供する。界面活性剤および被膜形成剤の使用は支持体表面の増加した湿润性のために均質な膜を提供する。

酸化防止剤および禁止剤は、接着剤およびラッカーを含めた外部作用に対する偏光膜の化学安定性を提供するために、特定の態様において、色素に加えられる。

図1aはLC層が広げられている2枚の表面のV字型分離において形成されるLCメニスカスにおける張力歪みを生じる力によりLCが配向されるLC適用法を例示する。LC層10は特定の態様において剛性の平坦な支持体表面20上に適用され、そして

、ポリマーフィルムであるアクセサリーフィルム30により覆われる。フィルム20および30の間のスペーサー(示していない)はLC層を所定の厚さに保持する。フィルムはある速度Vで剥離され、その速度は特定の態様において一定速度である。フィルム30が剥離されるときに、フィルム30が表面20から分離する領域40においてLC層10上に引き裂き力が作用する。この力は張力歪みを形成し、それがLC10のメニスカスを方向 τ_1 、 τ_2 に延伸する。LC中の色素分子は組み合わされて、加工糸状凝集粒子(超分子複合体)を形成し、そして薄いLC層における張力はこれらの粒子を延伸方向 τ_1 、 τ_2 に沿って配向させる。同時に、色素分子はこの方向に対して横断方向に配向する。(特定の態様において、各粒子における分子平面および電子遷移モーメントは粒子の長手軸に対して垂直であり、即ち、前記軸に対して略90°の角度を形成する。)。図1aにおいて、分離領域が右に移動するときに、水平に左から右に向かう張力により、凝集粒子は配向される。粒子による光吸収のために、得られた偏光膜を通過した光は粒子に対して垂直平面で偏光されるであろう。

特定の態様において、適用の間に、LCは一定の電場または磁場(示していない)により更に配向される。

図1bは偏光膜が2枚のポリマーフィルム30.1、30.2上で同時に形成される別のLC適用法を例示している。フィルム30.1、30.2はユニット50.1、50.2の間で広げられる。LC10はフィルム間に適用される。2枚のフィルムは、その後、上端で異なる方向に引っ張られ、それにより、ユニット50.1、50.2の上側縁でフィルムが分離される。両フィルム上のLC層は図1aの方法と同様にフィルムが分離するメニスカス領域40における張力歪みを生じる引き裂き力により配向される。

特定の態様において、ユニット50.1、50.2は、フィルムが引き上げられるときにフィルム30.1、30.2の表面に対して平行な軸の周囲を回転するシリンダーである。LC10は次のように適用され、その後、フィルムが引き上げられる。フィルムの上側縁をシリンダー50.1、50.2より高くにもってくる。そしてフィルムが後に引き上げられる角度に広げられる。LC10がフィルムをリーグダウンさせる距離は

LCの粘度およびシリンダー50.1、50.2の上側縁より下の領域での2枚のフィルムの間の距離に依存する。

特定の態様において、偏光膜はプラスティック、シリケートガラス、珪素、金属を含む異なる種類の基材上に適用される。基材は異なるサイズおよび硬度を有してよい。適切なLC適用法は基材のタイプに依存するであろう。

図2は柔軟フィルム30上に偏光膜を形成するのに適切なロール・トゥ・ロール型適用法を例示する。

特定の態様においてポリマーフィルムであるフィルム30は供給ロール60から巻出される。フィルム30は矢印70の方向に水平に移動する。液晶10は領域80において90で模式的に示した適用ユニットにより堆積される。90の幾つかの態様を図3a～図3dに例示し、下記に説明する。LC10はフィルム30がユニット90の下を移動している間に堆積されそして配向される。LC10はヒーター100の補助で約20°C～約80°Cで乾燥される。乾燥を加速するために強制空気または不活性ガ

スをも特定の態様において用いてよい。乾燥膜を上に有するフィルム30は引取ロール110で巻き取られる。

図3aにおいて、適用ユニット90はナイフタイプドクターである。ユニット90の底面は若干丸まっている。LC10はユニット90の直ぐ左側で堆積される。液晶10を含むフィルム30がユニット90の下を通過するときに、剪断力（「機械移動」力）がフィルム30の動きの方向と反対方向にユニット90の下で液晶に作用する。結果的に、液晶粒子は左から右に配向する。

図3bにおいて、適用ユニット90は非回転シリンダーである。LCの配向は図3aと同様に起こる。

特定の態様において、別の回転または非回転シリンダー（示していない）がフィルム30の下に配置され、そしてそれがフィルム30と接触しており、フィルム30と適用ユニット90との間の距離が設定され、そしてこのようにして偏光膜の厚さが設定される。

図3cにおいて、適用ユニット90はドロープレートである。液晶10はドロープレート中に注がれ、そしてフィルム30がドロープレートを通過するときにドロープ

レートの底の孔（裂け目）を通して適用される。液晶凝集粒子は、図3a、3bの場合と同様に、ドロープレートの加工（底）面により加えられる剪断力により配向される。

図3dにおいて、適用ユニット90は反時計回りに回転する回転シリンダーである。液晶10はシリンダーの直ぐ左側に堆積される。液晶粒子は、シリンダー表面が情報に動き、そしてフィルム30から離れる領域40におけるLCメニスカスに作用する張力により配向される。図1aと関連させて上記の議論を参照されたい。

図2および図3a～3dの特定の態様において、スペーサー（示していない）は適用ユニット90の下に配置され、所望の値の偏光膜の厚さを設定される。特定の態様において、スペーサーはユニット90の

縁に取り付けられ、例えば、図3b、3dのシリンダーの縁に取り付けられる。

偏光膜の厚さは特定の態様において約0.1mkm (μ m (マイクロメートル))～約1.5mkm、ある態様においては約0.4mkm～約0.8mkmの範囲である。特定の態様において、数層の偏光膜を堆積することによりより厚い厚さが得られる。

特定の態様において、LCを適用する前に、フィルム30の表面はよく知られている技術により洗浄され、例えば、プラズマ化学技術またはコロナ放電により洗浄される。更なる操作、例えば、色素を水不溶性状態に転移させること、接着剤またはラッカー保護層を適用することは特定の態様において行われ、もし必要ならば、ロール・トゥ・ロール型方法によりいずれかの適切な標準装置を用いて行われる。

プレート（即ち、非柔軟基材）およびシート材料（即ち、柔軟基材）上に偏光膜を形成させる同様の方法は用いられる。このような基材はロールに巻き取るのに充分に柔軟でないから、引取および供給ロールを用いない。図2に示したのと本質的に同様に、基材表面30は左から右に移動する。特定の態様において、基材30は動かないが、適用ユニット90が右から左に移動する。ユニット90の右側の偏光膜は20～80°Cで乾燥され、好ましくは強制空気または不活性ガスで乾燥される。

偏光膜の上記の適用方法では、色素層を適用すると同時に色素分子を均質に配

向させることができる。

特定の態様において、レリーフまたは沈み彫り印刷のようなポリグラフィック法は上記の適用法を行うために用いられる。

特定の態様において、偏光膜を水不溶性状態に転移するために、この偏光膜は二価の金属塩（例えば、 $BaCl_2$ 、 $CaCl_2$ ）、三価に金属

塩（例えば、 $AlCl_3$ ）、またはテトラアルキルアンモニウム塩（例えば、ベンジルジメチルセチルアンモニウムクロリド）の溶液で処理される。錯化合物を形成する二価および三価の金属は特定の態様において適切である。このような塩の溶液を製造する方法は当業界においてよく知られている。この処理は、偏光膜を有する基材を塩の溶液中に浸漬すること、およびその後、偏光膜を純水で洗浄することにより行われる。

特定の態様において、ポリマーフィルム（ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、トリアセチルセルロースおよび他の透明なフィルム材料）上の偏光膜は、上記の米国特許第5,007,942号および第5,059,356号に記載の偏光膜よりも次の利点を有する柔軟偏光膜を提供する。耐光堅牢度が高い（8等級スケールで6～7等級）。偏光膜の熱安定性は200～300°Cに上昇し、そして偏光膜の熱安定性はポリマー支持体の熱安定性によってのみ制限される。これらの利点は本発明の偏光膜を新規の科学および工学分野に用いることを可能にする。

偏光膜はラッカーまたは接着剤の透明層により、または、積層構造により機械破壊から保護されることができる。透明接着剤層は偏光子をいかなる表面へも取り付けることを可能にする。

偏光膜は、剛性の平坦な、球形または円筒形の、透明なまたは反射性の表面上に適用されることができ、そして、詳細には、無機または有機ガラス、半導体層で噴霧被覆されたシリケートガラス、および噴霧アルミニウム層で被覆された珪素プレート上に適用されることができる。得られる偏光プレートは内部偏光子を含む液晶セルを製造するために用いられることができる。プレート上の偏光膜はセルを充填している液晶に配向効果を有する。これは従来の偏光子で用いた追加の配向層を省略できる。LCセルの設計における新規の

偏光子は大きな視野角度での映像において画像二重化を排除することができる。

我々の新規の偏光子は、図4に示す2枚のガラスプレートを含む平坦な積層ガラスを製造するために良好に用いられることがある。2枚のガラスプレートは透明なポリマー接着剤140、例えば、ポリビニルアルコールで接着される。

2枚のガラスプレートを用いる積層リニア偏光プレートを図5に示す。これらの2枚のガラスプレート間にポリマーフィルム150を偏光膜が適用されて配置する。上記に記載の層は、従来の積層ガラス製造技術に従って透明ポリマー接着剤140（ポリアクリル酸、ポリビニルブチラール等）で接着される。約140°C～約180°Cの最適な接着温度は、偏光膜の熱安定性がこのような温度を越えるような特定の態様において用いられる。

特定の態様において、基材フィルムの1つの基本光学軸が偏光膜の偏光軸と略45°をなすように、複屈折ポリマーフィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレート）を基材として用いる。図6は複屈折プラスティックフィルム30上の偏光膜10を示す。矢印「a」および「b」はそれぞれフィルム30の普通軸および異常軸の方向を示す。矢印「n」は偏光膜10の偏光軸の方向を示す。偏光軸「n」と異常軸「b」の間の角度 α は上記に記載のように約45°である。結果的に、円状フィルム偏光子が得られる。ポリマーフィルム30の厚さ（d）は次の条件を満たすべきである。

$$d(n_o - n_e) = \lambda / 4 + m\lambda / 2$$

（式中、 n_o 、 n_e は普通および異常光線の屈折率であり、 λ は光の波長であり、そして m は1、2、3……（あらゆる整数）である。）

積層組成物で円状フィルム偏光子を用いると、ディスプレーおよ

びTVスクリーンの画像コンストラストを増加させるスクリーンの製造に用いることができる円状偏光プレートを得ることができる。

ここで開示する二色偏光子および積層材料は、高い熱安定性および優れた耐光堅牢度を特徴とし、この為、これらの材料は粗い製造および加工条件、例えば、ディスプレーおよびTVスクリーンのための反射防止スクリーンの製造、自動車産業の積層風防ガラスの製造、発光体の製造、建設および建築用のガラスの製造等

での使用に適切である。例えば、上記の米国特許第2,544,659号を参照されたい。これを引用により本明細書中に取り入れる。

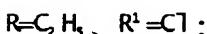
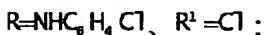
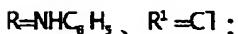
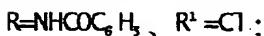
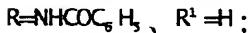
本発明の偏光膜は高い二色比を有する（二色比とは D_{\perp}/D_{\parallel} であり、ここで D_{\perp} は偏光膜の偏光平面に対して垂直に偏光した光についての光学濃度であり、そして D_{\parallel} は偏光平面に対して平行に偏光した光についての光学濃度である。）。特定の態様において、二色比は約7.0以上であり、そしてある態様においては少なくとも約8.0であり、または少なくとも約10.0であり、または少なくとも約11.0であり、または少なくとも約12.0であり、または少なくとも約22.0であり、または少なくとも約23.0である。

例 1

1.1 式Iの色素の合成

50gのインダントレンを200mlのクロロスルホン酸中に溶解し、そしてこの混合物を80~90℃で11~12時間攪拌した。室温への冷却後、混合物を200mlの水で希釈し、そして沈殿した生成物を吸引濾過した。この色素を300mlの濃塩酸中に懸濁させ、90℃で1時間加熱し、吸引濾過し、濃塩酸で洗浄し、そして乾燥した。収量は39.6gであった。得られた色素は式I、 $R=H$ 、 $R'=Cl$ を有した。

次の式Iの色素はスルホン酸基を有しない式Iを有する化合物から同様に得られた。



1.2. 色素液晶の製造

無機塩を含まない4,4'-ジスルホ-3-クロロインダントレン（式I、 $R=H$ 、 $R'=Cl$ ）1.0gを100mlの蒸留水に溶解した。この溶液をMillipore-0.1μm（マイクロメートル）フィルターを通して濾過し、その後、12重量%の最終濃度になるように

ロータリーエバポレーターでの蒸発により濃縮した。液晶相の存在は2枚の垂直な偏光子を具備した偏光顕微鏡での観測により検知された。

1.3.二色偏光子の製造

1.3.1.ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上への偏光膜の適用：

1.3.1.1.ドロープレートの裂け目による適用：

(偏光膜の適用時の全ての実験は25℃および70%相対湿度で行った。)

厚さ50mkm、幅120mmおよび長さ1000mmのPETフィルムを、図3のドロープレートのようなドロープレートと200mm長さの40mm直径の加圧プレートとの間に入れた。ドロープレートは5mlの体積を有し、その孔は300mkmの幅および100mmの長さを有した。ドロープレートの加工表面、特にその縁は注意深く磨かれ、そして傷を有しなかった。工程1.2により調製されたLCをドロープレートに注いだ。PETフィルムの濡れを向上させるために、Triton-X-100をLCに加え、この界面活性剤濃度は0.2%であった。PETフィルムを約10ニュートンの力でシリンダーによりドロープレートに加圧した。PETフィルムを150mm/sの速度で引っ張って通した。フィルム表面上で、配向した色素層を形成した。乾燥後、この層は透過率 $T_{\circ}=42\%$ 、 $\lambda_{\text{max}}=645\text{nm}$ 、二色比 $D \perp / D \parallel = 22.0$ を有した。

1.3.1.2 非回転シリンダーの状態でのドクターによる適用：

厚さ50mkm、幅120mmおよび長さ1000mmのPETフィルムを20mmの直径および200mmの長さの2つのスチールシリンダー間に通した。シリンダーの表面を注意深く磨いた。60mkmの厚さのPETフィルムから製造されたスペーサーにより形成される膜の厚さを予め決めていた。スペーサーを1つのシリンダーの両縁に置いた。2mlのLCをシリンダーの直前にPETフィルム表面上に5~10mm幅の帯の状態で適用した。その後、PETフィルムをシリンダー間で150mm/sの速度で引っ張った。乾燥後、配向した色素膜は次のパラメーター： $T_{\circ}=40\%$ 、 $D \perp / D \parallel = 21.5$ を有した。

1.3.1.3.回転シリンダーによる適用：

直径20mmおよび長さ200mmのシリンダーを平面表面上に置いた。

シリンダーは表面に沿って直線的に移動することはできないが、シリンダー軸の

周囲を回転することができた。シリンダーの両縁上にスペーサーを固定し、このスペーサーは厚さ10mkmのPETフィルムで製造されていた。PETフィルムの1つの縁はシリンダーと平面表面の間を通過させた。PETフィルムは50mkmの厚さ、200mmの幅および1000mmの長さを有した。シリンダーの前で、約1mlの色素LCをPETフィルム上に適用した。PETフィルムを50mm/sの速度で引き、それにより、回転しているシリンダーはLCを均質の層に分散させた。乾燥後、配向した色素膜は次のパラメーター： $T_{\circ}=45\%$ 、 $D \perp / D \parallel = 23.0$ を有した。

1.3.1.4. 2枚のPETフィルムの分離による適用：

直径20mmおよび長さ200mmの各々2つのシリンダーを互いに110mkmの距離で、且つ、テーブルの表面から150mmの高さにテーブル上で移動できないように固定した（図1b参照）。シリンダーはそれぞれの軸の周囲を回転することができた。50mkmの厚さの両縁の2枚のPETフィルムを下からシリンダー間を通してシリンダーを通して150mm引き上げた。シリンダー軸と平行の水平の縁に沿って両方のフィルムの表面上のシリンダー間のスペースに0.5mlのLCを堆積させた。両方のフィルムを異なる角度で50mm/sの速度で同時に引き上げた（図1b参照）。乾燥後に、2枚のフィルム上の偏光膜は次のパラメーター： $T_{\circ}=45\%$ 、 $D \perp / D \parallel = 20.0$ を有した。

1.3.2 ガラスプレート上への偏光膜の適用：

1.3.2.1 非回転性シリンダーの状態でのドクターによる適用：

100x100mm²のサイズのガラスプレートを注意深く洗浄し、そして乾燥した。縁から20mmの距離でプレートの縁に沿って帯の状態で1mlの色素LCを堆積させた。直線的に移動可能なプラットフォーム上にプレートを固定した。20mmの長さおよび200mmの直径の非回転性

のシリンダーに状態でドクターをプレートに加圧した。シリンダー軸は縁に平行であり、それに沿ってLCが堆積された。色素層の厚さは2枚のスペーサーにより予め決められており、各々は10mkmの厚さおよび5mmの幅を有し、それらはシリンダー上の互いに80mmの距離に固定されていた。固定されたプレートを有するプラットフォームはシリンダー軸に垂直方向に150mm/sの速度で移動した。配向し

た色素層はガラスプレート表面上に形成され、それは乾燥後に次のパラメーター： $T_o=43\%$ 、 $D \perp / D \parallel = 22.0$ を有した。

1.3.2.2. 回転シリンダーによる適用：

調製されたガラスプレートを前記例に記載のように移動可能なプラットフォーム上に固定した。色素LCをプレートの1つの縁から20mmの距離で堆積させた。10mkmの厚さおよび5mmの幅を有する2枚のPETフィルムのスペーサーをプレートの長手縁上に固定した。これらのスペーサーは偏光膜の厚さを決めた。軸に沿って回転することができ、且つ、20mmの直径および200mmの長さを有するシリンダーをプレートの縁に配置し、それに沿ってLCを適用した。プラットフォームはシリンダーに対して20mm/sの速度で移動し、それにより、シリンダーはプレート表面上に沿って回転した。最終的に、色素LCは均質に分散し、そしてプレート表面上で配向した。乾燥後、配向した色素フィルムは次のパラメーター： $T_o=44\%$ 、 $D \perp / D \parallel = 22.5$ を有した。

1.3.2.3. ガラスプレートからPETフィルムを剥離することによる適用：

60×50mm²のサイズおよび2mmの厚さを有する調製したガラスプレートをプラットフォーム上に固定した。10mkmの厚さ、幅5mmおよび70mmの長さを各々有する2つのスペーサーをプレートの長手縁上に配置した。0.3mlのLCをプレートの横方向の縁上に帯の状態で適

用した。その後、幅80mm、100mmの長さおよび20mkmの厚さを有するPETフィルムでプレート覆った。PETフィルムの下のLCは20mm直径および100mm長さのローラーによりプレート表面に沿って完全に分散した。その後、PETフィルムを横方向の縁の片側で50mm/sの速度で剥離し始めた。図1a参照。乾燥後に偏光膜は次のパラメーター： $T_o=45\%$ 、 $D \perp / D \parallel = 22.0$ を有した。

例 2

1,4,5,8-ナフタレンテトラ炭酸のN,N'-ジフェニルジイミド1.5gを15~20%オレウム15ml中に溶解させた。その後、この混合物を50℃に加熱し、そして、水溶性試験まで、即ち、混合物が水溶性になるまでこの温度で4~5時間攪拌した。その後、それを室温に冷却し、そして氷に注いだ。沈殿した色素を吸引濾過し、濃

塩酸で洗浄してスルホイオンを分離し、そして乾燥した。収量は1.7gであった。

それは式II、A=a、Ar=C₆H₅、n=2の色素を提供した。

次の色素を、対応する式を有するスルホン基を含まない (n=0) 化合物から例2のように調製した。

式II：

A=a、Ar=4-ClC₆H₄；

A=b、Ar=3-CH₃；

A=b、Ar=4-C₂H₅；

A=b、Ar=4-Br；

A=b、Ar=4-Cl；

A=b、Ar=4-CH₃O；

A=b、Ar=4-C₂H₅O；

式III：

A=a、Ar=C₆H₅；

A=a、Ar=4-C₂H₅OC₆H₄；

A=a、Ar=4-CH₃OC₆H₄；

A=a、Ar=4-ClC₆H₄；

A=a、Ar=3-CH₃C₆H₄；

A=a、Ar=4-C₂H₅C₆H₄；

A=b、R=H；

A=b、R=4-CH₃；

A=b、R=4-Cl；

A=b、R=4-Br；

A=b、R=4-C₂H₅；

式IV：

A=a、Ar=C₆H₅；

A=a、Ar=4-CH₃OC₆H₄；

A=a、Ar=4-ClC₆H₄；

A=a、Ar=4-C₂H₅OC₆H₄；

A=b、R=H；

A=b、R=4-CH₃；

A=b、R=4-C₂H₅；

A=b、R=3-Br；

A=b、R=3-Cl；

例 3

3,4,9,10-ペリレンテトラ炭酸のN,N'-ジフェニルジイミド1.5gを15~20%オレウム3mlとともにクロロスルホン酸6ml中に溶解させ、その後、この混合物を80~90℃で3時間攪拌した。室温への冷却後、混合物を水に注いだ。生成物を吸引濾過し、水300mlに溶解させ、透析を受けさせて無機酸を分離した。その後、得られた色素の溶液を蒸発させ、残留物を乾燥した。生成物は1.74gであり、式III、A=a、Ar=C₆H₅を有した。独国特許第3703513.4号を参照さ

れたい。それを引用により本明細書中に取り入れる。

98~100%硫酸をオレウムの代わりに用いることができる。

次の色素を、対応する式を有するスルホン基を含まない (n=0) 化合物から同様に調製した。

式III：

A=a、Ar=C₆H₅；

A=a、Ar=4-CH₃OC₆H₄；

A=a、Ar=4-C₂H₅OC₆H₄；

A=a、Ar=4-ClC₆H₄；

A=b、R=H；

A=b、R=4-CH₃；

式II：

A=b、R=H；

A=b、R=4-CH₃；

A=b、R=3-Cl；

式IV:

$A=b$ 、 $R=H$;

$A=b$ 、 $R=4-CH_3$;

$A=b$ 、 $R=3-Br$;

例4

ジベンズイミダゾール1,1'-ビナフチル-4,4',5,5',8,8'-ヘキサ炭酸35gを20%オレウム100ml中に溶解させ、この混合物を110~115°Cで攪拌した。約7時間後、反応は完了した。

水135mlを冷却された溶液に滴下して加えた。沈殿した色素を吸引濾過し、水に溶解させ、透析を受けさせて無機酸を分離した。その後、得られた色素の溶液を蒸発させ、残留物を乾燥した。収率は35.2gであった。色素は式IV、 $A=b$ 、 $R=H$ 、 $n=2 \sim 3$ の構造を有し

た。

次の色素を、対応する式を有するスルホン基を含まない($n=0$)化合物から同様に調製した。

式IV:

$A=b$ 、 $R=3-Br$;

$A=b$ 、 $R=3-Cl$;

$A=b$ 、 $R=4-CH_3$;

$A=b$ 、 $R=4-C_2H_5$,

例5

室温で5時間、98~100%硫酸20ml中でキナクリドン5gを攪拌した。この混合物を水上に注いだ。沈殿した色素を吸引濾過し、エタノール/10%濃度の炭酸アンモニウム溶液混合物で中性になるように注意深く洗浄した。これは式VI、 $n=2$ の色素のアンモニウム塩6gを提供した(米国特許第3,386,843号をも参照。これを引用により本明細書中に取り入れる。)。

式VII、 $n=2$ の色素は $n=0$ の対応する化合物から同様に得られた。

ここに開示した色素を有するガラス上に得られた偏光膜の特性を表1に示す(

全ての色素はアンモニウム塩の状態である。)。

要約すると、請求される式I~VIIのタイプの水溶液有機色素およびその混合物は広い範囲の濃度、温度およびpH値で安定なりオトロピック液晶を形成することができる。

これらの色素は：

疎水性および親水性の両方のあらゆる表面上で、摩擦による予備配向することなく偏光膜が得られる；

配向加工およびLC適用を1工程に組み合わせることができる；

5~7等級の耐光堅牢な偏光膜を得ることができる（従来技術では1~2である。）；

耐熱性（200~300℃まで）の偏光膜を得ることができる（従来技術では80~120℃）；

良好な偏光特性の偏光膜を得ることができる（従来技術では二色比が3であるのに対して10~27である）；

均質な偏光膜を得るために標準的な装置を用いることができる。

表1

請求した組成物で得られる偏光膜の性能データ

番号	性能データ			
	色素	色	$\lambda_{\text{max.}}$ nm	二色比
1	式 I (R=H, R'=Cl)	青	645	23.0
2	II (A=b, シス-トランス異性体)	オレンジ	480	10.0
3	III, A=a, R=4-CH ₃ O-	赤	510	10.0
4	III, A=b, R=H	赤	500	10.0
5	III, A=a, R=3-CH ₃ -	赤	515	12.0
6	IV, A=b, R=H	赤グレー	600	11.0
7	IV, A=a, R=4-CH ₃ -	緑グレー	590	11.0
8	IV, A=a, R=H	赤グレー	600	12.0
9	IV, A=b, R=4-CH ₃ -	緑グレー	595	11.5
10	IV, A=b, R=H	青グレー	580	12.0
11	V	黄	410	10.0
12	I, R=R'=H	青	650	12.0
13	VI, R=R'=H	赤	510	10.0
14	VII	紫	580	10.0
15	V + I (R=H, R'=Cl) (1:1.6)	緑	420 650	7.0 12.0

16	III(A=a, R=4-CH ₃ -) + I(R=H, R'=Cl) (1:1.5)	紫	520 650	8.0 15.0
17	II(A=b, R=H) + I(R=H, R'=Cl) (1:4.0)	青グレー	500 650	9.0 17.0
18	II(A=b, R=H) + III(A=a, R=4-CH ₃ O) + I(R=H, R'=Cl) (1:0.5:3.0)	赤グレー	520 650	8.0 16.0
19	メチレンブルー (従来技術)	青	660	3.0

【図1】

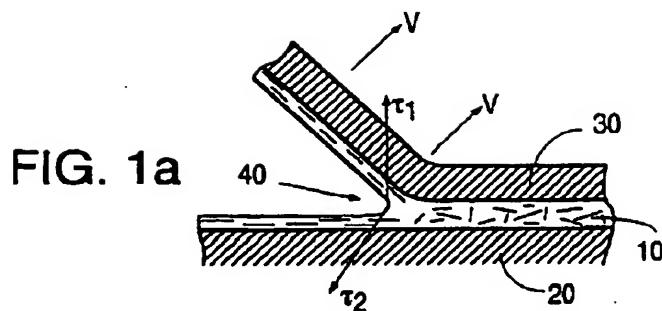


FIG. 1a

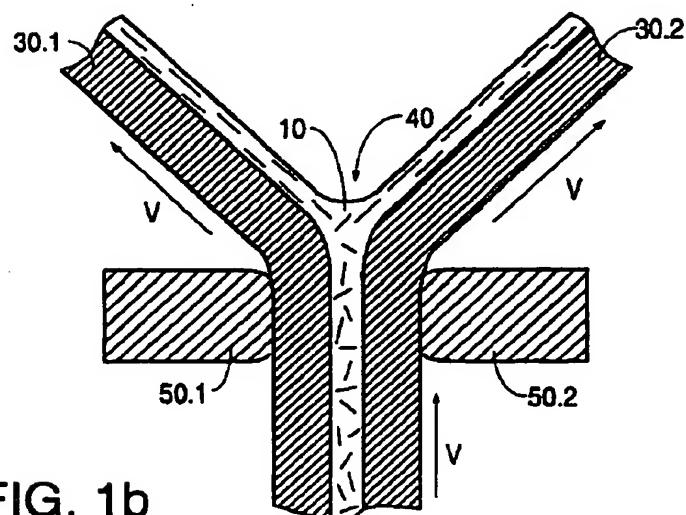


FIG. 1b

【図2】

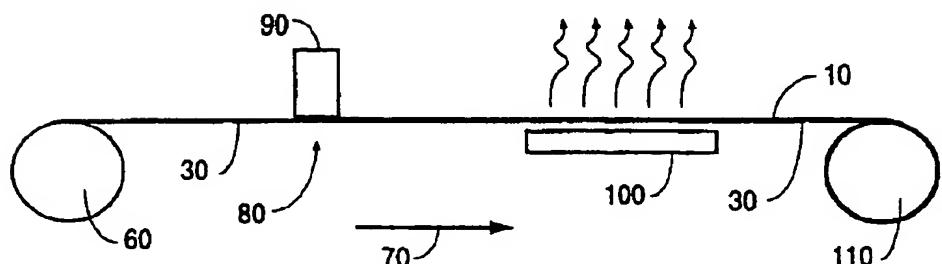


FIG. 2

【図3】

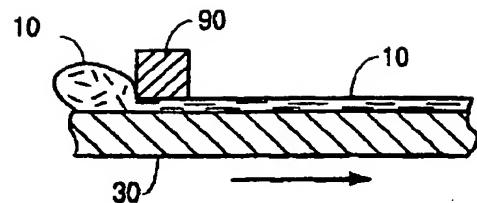


FIG. 3a

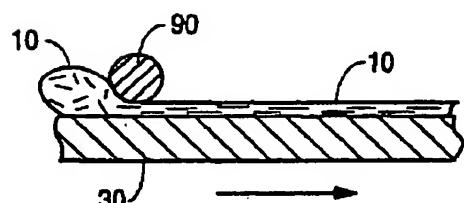


FIG. 3b

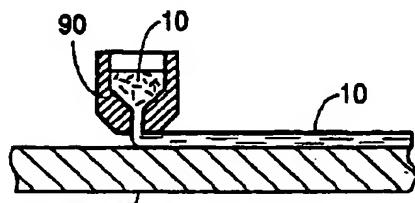


FIG. 3c

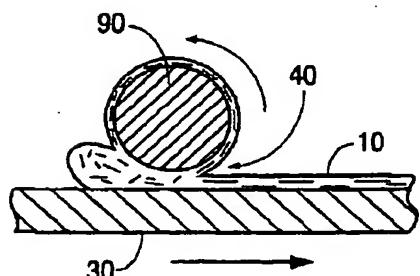


FIG. 3d

【図4】

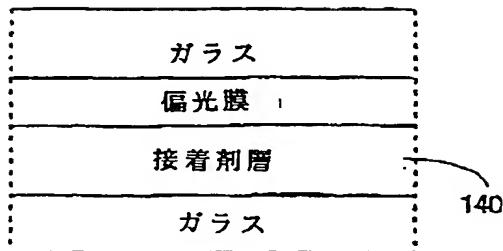


FIG. 4

【図5】

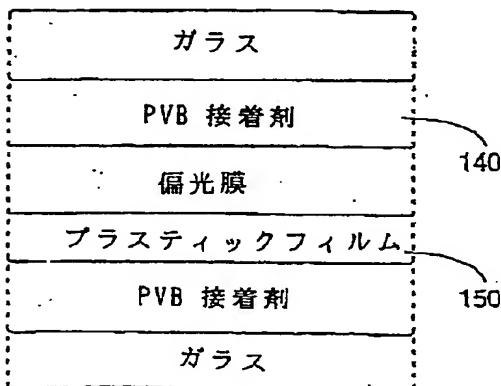


FIG. 5

【図6】

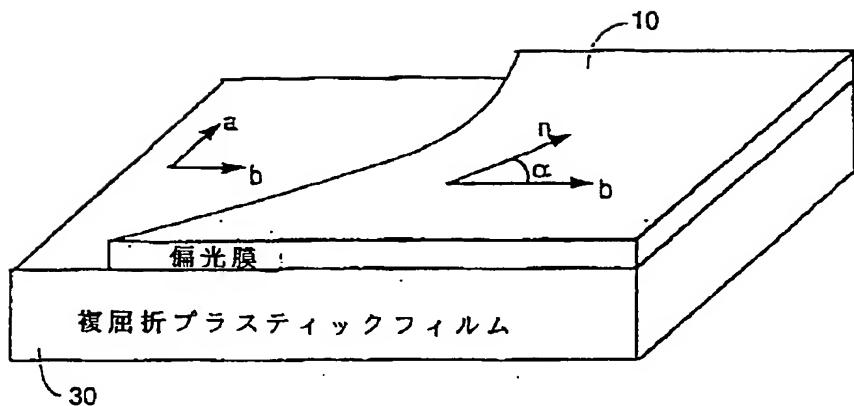
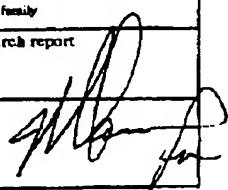


FIG. 6

【国际調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. application No.
PCT/US94/05493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC(S) :Please See Extra Sheet. US CL :534/577, 733, 805; 549/54; 546/49, 37; 544/339 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 534/577, 733, 805; 549/54; 546/49, 37; 544/339		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched CHEMICAL ABSTRACTS		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 1,963,383 (ROGERS) 17 June 1934, see entire document.	1-19
A	US, A, 2,005,041 (KRAUSS et al) 18 June 1935, see entire document.	1, 12
A	US, A, 2,396,582 (LECHER et al) 12 March 1946, see entire document	1-6
A	US, A, 2,403,226 (LECHER et al) 02 July 1946, see entire document.	1-19
A	US, A, 2,766,244 (BROUILLARD) 09 October 1956, see entire document.	1-19
A	US, A, 2,774,761 (HARDY) 18 December 1956, see entire document.	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of prior documents:</p> <p>'A' documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>'B' earlier documents published on or after the international filing date which are cited to establish the publication date of another document or other special reasons (as specified)</p> <p>'C' documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other events</p> <p>'D' documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>'E' later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but used to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>'F' documents of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>'G' documents of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>'H' documents member of the same patent family</p>
Date of the actual completion of the international search 28 JULY 1994	Date of mailing of the international search report AUG 25 1994	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer FLOYD D. HIGEL jd Telephone No. (703) 308-1235 	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. application No.
PCT/US94/05493

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 3,171,843 (WEISSHAUER et al) 02 March 1965, see entire document.	1, 7, 8, 16, 17, 18, 19
A	US, A, 3,888,963 (TROSTER) 10 June 1975, see entire document.	1-19
A	US, A, 4,692,189 (BABLER et al) 08 September 1987, see entire document.	1-19
A	US, A, 4,780,531 (KANO et al) 25 October 1988, see entire document.	1-26
P, A	US, A, 5,248,774 (DIETZ et al) 28 September 1993, see entire document.	1-19
A	CA, A, 0,653,309 (STRAEUBLE et al) 04 December 1962, see entire document.	1-19
A	GB, A, 0,537,592 (DURAND) 27 June 1941, see entire document.	1-19
A	CH, A, 0,236,695 (FARBEN) 02 July 1945, see entire document.	1-19
A	CH, A, 0,236,696 (FARBEN) 02 July 1945, see entire document.	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US94/05493A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
IPC (5):

C09B 31/147, 31/30, 33/18, 35/50, 5/02, 25/00, 3/74, 57/00; C09K 19/56, 19/58, 19/30, 19/32, 19/34

フロントページの続き

(72)発明者 ピイコフ, ピクトル アー。
ロシア連邦, 103527, モスコー, ゼレノグ
ラド, コルブス 815, クバルチーラ 200

(72)発明者 イグナトフ, レオニド ウー。
ロシア連邦, 127635, モスコー, ウリツァ
アンガルスカイア, 20, コルブス 3,
クバルチーラ 81

(72)発明者 イバノバ, タティアナ テー。
ロシア連邦, 103305, モスコー, ゼレノグ
ラド, コルブス 200 “ゲー”, クバルチ
ーラ 144

(72)発明者 ボボフ, セルゲイ イー。
ロシア連邦, 117485, モスコー, ウリツァ
プロフソユズナイア, 96, コルブス
4, クバルチーラ 11

(72)発明者 シスキーナ, エレナ ウー。
ロシア連邦, 127412, モスコー, ウリツァ
アンガルスカイア, 57, コルブス 2,
クバルチーラ 94

(72)発明者 ボロズツォフ, ゲオルギイ エヌ。
ロシア連邦, 107078, モスコー, ウリツァ
サドバイアースバススカイア, 21, クバ
ルチーラ 268

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成13年10月16日(2001.10.16)

【公表番号】特表平8-511109

【公表日】平成8年11月19日(1996.11.19)

【年通号数】

【出願番号】特願平7-500751

【国際特許分類第7版】

G02B 5/30

C09K 19/34

19/40

G02B 1/08

【F I】

G02B 5/30

C09K 19/34

19/40

G02B 1/08

手続欄上書

平成13年5月18日

特許庁長官 及川 勝 沢 殿

1. 事件の実質

平成7年特許出願第500751号

2. 補正をする者

名前 ヤンディバ インシーベンティド

3. 代理人

住所 〒105-8422 東京都渋谷区渋谷3丁目5番1号 渋谷門ビル
育和株式会社事務所 電話 03-5470-1500

氏名 小堀 (7751) 石 四 敏

4. 補正により増加する請求項の数 15

5. 補正の範囲及び明細書

請求の範囲及び明細書

6. 補正の範囲及び明細書

請求の範囲及び明細書

7. 補正の内容

a) 1) 明細書第9頁第7行目に「本願特許第3,395,543号、とあるのを『未回特許第3,395,543号』と補正します。
 6) 明細書第18頁第8行目及び19行目、第24頁第10、22、23行目及び25行目、第27頁第2、5および9行目にて「R¹」とあるのを「R²」と補正します。
 8) 明細書第9頁第20行目に「Gone」であるのを「Gone」と補正します。

b) 請求の範囲を別紙の通り修正します。

6. 明細書の目録

: 1

請求の範囲

1. 支持体表面、及び、

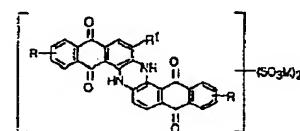
前記支持体表面上、

式:

(クロモゲン) (SO₃M₂)(式中、M₂はカチオンである) の1種以上の有機色素、

を含む一色相光電子であって、各色素の分子は、組分子複合体へと導体され、支持体表面のあら方向に配向されており、それにより、色相を遮断する光を遮断する、二色性光電子。

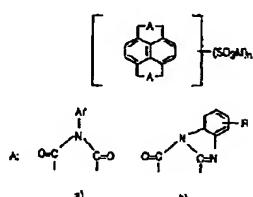
2. 前記1種以上の色素のうちの少なくとも1種が式

(式中、R¹とR²はC₆であり、R=H、A₁は、A₂はH₂A₂CONH₂であり、A₁はアリキル基であり、そしてA₂は酸性または更に強酸性ケリー基である) を有する請求の範囲1記載の二色性光電子。3. A₁とR¹が1~4個の炭素原子を有するアルカル基である請求の範囲2記載の二色性光電子。4. A₁とR¹がC₆、およびC₇のいずれかである請求の範囲3記載の二色性光電子。5. A₁が酸性または強酸性ケリー基である請求の範囲2、3または4記載の二色性光電子。

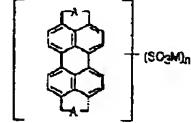
特表平8-511109

6. AまたはC₁H₃、4-C₁C₆H₄のいずれかである請求の範囲5記載の二色蛍光分子。

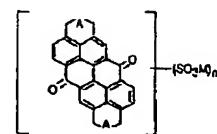
7. 前記1種以上の色素のうちの少なくとも1種が式



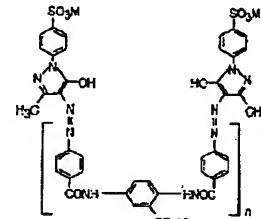
8. 前記1種以上の色素のうちの少なくとも1種が式



9. 前記1種以上の色素のうちの少なくとも1種が式

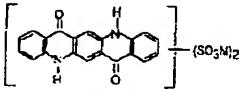


10. 前記1種以上の色素のうちの少なくとも1種が式

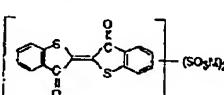


11. 前記1種以上の色素のうちの少なくとも1種が式

12. 前記1種以上の色素のうちの少なくとも1種が式



13. 前記1種以上の色素のうちの少なくとも1種が式



14. RがCH₃、またはC₁H₃である請求の範囲13記載の二色蛍光分子。

15. R=CH₃、Oである請求の範囲13記載の二色蛍光分子。

16. Aが既掲または既掲アリール基である請求の範囲7-9または15-16のいずれか1種の二色蛍光分子。

17. R=C₁H₃、4-C₁C₆H₄OC₁H₃、4-C₁H₃OC₁H₃、4-C₁C₆H₄、4-C₁C₆H₄OC₁H₃、H₃C₁H₃、または3-CH₃C₁H₃である請求の範囲16記載の二色蛍光分子。

18. M=S⁺、第一級金属またはNH₄⁺である請求の範囲1-17のいずれか1種記載の二色蛍光分子。

19. M=Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺またはNH₄⁺である請求の範囲18記載の二色蛍光分子。

20. 前記素子を対応する方法であって、

1種以上の色素の表面を溶液中に形成させて、溶液を形成させること、
前記溶液を基材表面に液滴を施し、そして透過する光を偏光するように、液
滴を記述させること、および、

前記溶液を外観させて、前記基材表面に色素の膜を形成させること、

の丁度を含む方法。

21. 前記溶液が表面に対する拘束力の適用により直角にされる請求の範囲2-6
記載の方法。

22. 前記拘束力は、前記基材表面に沿して移動しており、前記溶液と接触し
ているドクターにより適用される請求の範囲2-1記載の方法。

23. 前記溶液は、色素溶液が接触する表面からの基材表面のV字型
分離の間に溶液のメニスカスにおける張力差を生じさせることにより記述され
る請求の範囲2-2記載の方法。

24. 前記基材は柔軟フィルムであり、もう一方の表面に別の柔軟フィルムの
表面であり、そして前記メニスカスにおける前記張力差が前記2種の柔軟フィ
ルムが互いに分離されるときに作られる請求の範囲2-3記載の方法。

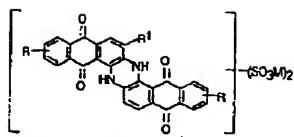
25. 前記基材表面が柔軟性を有し、そしてもう一方の表面が柔軟フィル
ムの表面である請求の範囲2-3記載の方法。

26. 前記もう一方の表面が前記基材表面に対して抱合しているシリンダーの
表面である請求の範囲2-3記載の方法。

27. 前記溶液は同時に適用されかねず偏光される、請求の範囲2-0記載の方法

28. 式

特表平8-511109



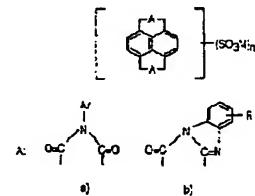
(式中、R' = HまたはC₁H₂であり；
R = H、A = k、Δ = NHまたはA = CONHであり；
A = kまたは4位の置換原子を有するアルキル基であり；
A' = 置換または無置換アリール基であり、そして
Mはカチオンである) を有する色素。

39. A' がCH₃、およびC₁H₂のいずれかである請求の範囲28または29記載の色素。

40. A' が置換または無置換フェニル基である請求の範囲28または29記載の色素。

41. A' がH₃、H₂、4-CH₃C₆H₄、H₂のいずれかである請求の範囲30記載の色素。

3.2. 式



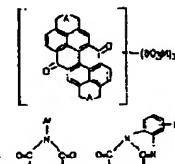
(式中、RはH、アルキル基、ハロゲンまたはアルコキシ基であり；

A' は置換または無置換アリール基であり；

n = 2または3であり、そして

Mはカチオンである) を有する色素。

3.3. 式



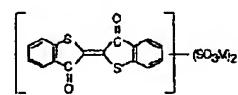
(式中、RはH、アルキル基、ハロゲンまたはアルコキシ基であり；

A' は置換または無置換アリール基であり；

n = 2または3であり、そして

Mはカチオンである) を有する色素。

3.4. 式



(式中、Mはカチオンである) を有する色素。

35. RがHであるかまたは1～4個の炭素原子を行するアルキル基であるか；または1～2個の炭素原子を有するアルコキシ基であるか；B'であるか、ま

たはC'である請求の範囲32または33記載の色素。

36. RがCH₃、またはC₁H₂である請求の範囲35記載の色素。

37. R = CH₂OHである請求の範囲35記載の色素。

38. A' が置換または無置換アリール基である請求の範囲32、33または35～37のいずれか1項記載の色素。

39. RがC₁H₂、4-CH₃C₆H₄、4-CH₂H₂OCH₂H₄、4-CH₂C₆H₄、4-C₁C₆H₄、4-C₂H₂C₆H₄、または3-CH₂C₆H₄である請求の範囲38記載の色素。

40. MがH⁺、第一族金属またはNH₄⁺である請求の範囲28～39のいずれか1項記載の色素。

41. MがH⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺またはNH₄⁺である請求の範囲40記載の色素。